Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe und eine neue Methode zur Wertbestimmung des Safrans.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

K. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

vorgelegt am 25. Mai 1906 von

Wilhelm Scheitz

aus Meerane i./Sa.

ACAD LUDWIG BIBL.

Würzburg.
C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.
1906.

Meinen teuren Eltern

in

herzlicher Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung einer Anregung des verstorbenen Herrn Obermedizinalrates

Hofrat Prof. Dr. A. Hilger,

dessen plötzlicher Tod mich der wohlwollenden und liebenswürdigen Unterstützung des verehrten Lehrers leider sehr bald beraubte. —

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Abteilungsvorstand Dr. B. Pfyl, der sich in entgegenkommendster Weise der Arbeit annahm, für die bewährten Ratschläge, mit denen er mir bei der Ausführung behilflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe und eine neue Methode zur Wertbestimmung des Safrans.

Einleitung.

Obwohl der Verbrauch des Safrans, namentlich seit dem Aufschwunge der Farbenchemie, wesentlich zurückgegangen ist, gibt es doch auch heute noch kaum ein Gewürz, das so mannigfaltigen Fälschungen unterliegt; dies erklärt sich leicht aus dem hohen Preis der Droge. Man kann behaupten, dass sogar eine eigene Industrie entstanden ist, die sich teils das Beschweren des Safrans mit anorganischen Substanzen teils die Herstellung von Gemischen von Safran mit billigeren Ersatzstoffen zur Aufgabe macht. Gibt es ja selbst Fälle, wo ganze Felder der zur Safranfälschung benutzten Ringelblume (Calendula offic.) zu dem ausgesprochenen Zwecke angebaut werden, daraus „Safran zu fabrizieren"! In neuerer Zeit hat man auch vielfach versucht, die wertvollen Safrannarben sorgfältig auszulesen und zu hohem Preise zu verkaufen, während man die wertlosen hellgelben Griffel auffärbte und mit geringen Mengen von Narben gepulvert in den Handel brachte. Man hatte dadurch den Vorteil, mit der Bezeichnung „Safran" keine Unwahrheit zu sagen, während es anderseits keine geeignete Methode gab, die Menge der im Gemisch enthaltenen Narben

quantitativ zu bestimmen. Gerade dieser letztere Umstand veranlasste den verstorbenen Herrn Professor Dr. Hilger dazu, erneute Versuche anstellen zu lassen, um eine brauchbare Methode zur Wertbestimmung des Safrans zu schaffen. Es erschien von Anfang an nur aussichtsvoll, zum Ziele zu gelangen, wenn man eine genaue Untersuchung der Eigenschaften und Darstellungsmethoden der im Safran vorkommenden Stoffe anstellte, bevor man an die Ausarbeitung eines geeigneten Verfahrens gehen konnte. Der erste Teil meiner Arbeit behandelt daher die in Anlehnung an die bisherigen Forschungsresultate von mir angestellten Untersuchungen über im Safran vorkommende Stoffe.

I. Teil.

Über im Safran vorkommende Stoffe.

a) Die bis jetzt gefundenen Bestandteile, ihre Darstellung und Eigenschaften.

Schon zu wiederholten Malen ist der Safran der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, wenn auch nicht in dem Masse, wie man es bei der Wichtigkeit des Gewürzes erwarten sollte. Es erklärt sich dies wohl am ehesten aus dem hohen Preise des Ausgangsmaterials, da bester, unverfälschter Safran immerhin mit 100—120 M. pro Kilogramm bezahlt werden muss. Am meisten hat man sich damit beschäftigt, Verfälschungen des Safrans festzustellen, und es befinden sich überall in der Litteratur Angaben über neue Verfälschungsmittel, die zuweilen sogar nur zufälliger Art sind oder doch ohne Bedeutung für die Praxis. Über das äther. Safranöl machen *Bouillon*[1]), *Vogel*[1]), *Quadrat*[1]) und *Henry*[1])

[1]) Gmelin, Handb. d. org. Ch. VII. 358.

Angaben, die sich jedoch nur auf das Aussehen und die physikal. Eigenschaften beziehen. Die erste eingehende chemische Untersuchung des Safrans stammt von *Quadrat*[1]) (1852), und zwar beschränkt sie sich hauptsächlich auf die Untersuchung des Safranfarbstoffes, während die Prüfung der Zucker, wie bei dem damaligen Stande der Zuckerchemie nicht anders zu erwarten war, resultatlos verlief. Die Methode, nach der *Quadrat* den Safranfarbstoff darstellte, ist die folgende: Der Safran wird zunächst durch Ausziehen mit Äther vom Fett und teilweise vom äther. Öle befreit, dann mit Wasser ausgekocht und der Farbstoffauszug mit Bleiessig gefällt. Den orange gefärbten Niederschlag zersetzt man unter wenig Wasser mit Schwefelwasserstoff und extrahiert den mit dem Schwefelblei gemengten Farbstoff mit kochendem Alkohol. Die so erhaltene Substanz, von *Quadrat* „Polychroit" genannt, stellt eine amorphe Masse von roter Farbe dar, die folgende Zusammensetzung hat:

C = 54,54 %
H = 5,96 %
O = 39,50 %
100,00 %.

Sie wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in einen in Wasser fast unlöslichen Farbstoffkörper, das sogen. Crocetin, und einen Zucker gespalten, den man für einen dem Safran eigentümlichen Zucker hielt. Es konnte festgestellt werden, dass sein Reduktionswert für Fehling'sche Lösung nur die Hälfte von dem der Dextrose betrug.

Ein ganz abweichender Weg zur Darstellung des Safranfarbstoffes wurde von *Weiss*[2]) (1867) eingeschlagen.

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 56. 68.
[2]) Journ. f. prakt. Ch. 101. 65.

Auch er zog den Safran nach dem Behandeln mit Äther mit Wasser aus, versetzte jedoch dann mit Alkohol, filtrierte von dem Niederschlag ab und fällte den Farbstoff mit Äther. Er erhielt so einen mit Zucker stark verunreinigten Farbstoffkörper, den er aus den verschiedensten Lösungsmitteln zu reinigen versuchte, allerdings, wie er selbst zugibt, ohne einen vollkommenen Erfolg; auch die von ihm für das Crocetin berechnete Formel $C_{32}H_{18}O_{12}$ weicht wesentlich von den Ergebnissen früherer Untersuchungen ab.

Als wesentlichste Grundlage für meine Untersuchungen musste ich die umfangreichste und ergiebigste der vorhandenen Veröffentlichungen, nämlich die 1884 von *Kayser*[1]) erschienene Abhandlung: „Über im Safran vorhandene Substanzen" betrachten. *Kayser* behandelt darin neben dem Safranfarbstoffe auch noch das äther. Safranöl und den Safranzucker und beschreibt ein neues, von ihm Pikrocrocin genanntes Glycosid.

Bei der Darstellung des Safranfarbstoffes schlägt er einen neuen, von seinen Vorgängern noch nicht betretenen Weg ein, der allerdings bei anderen Gelegenheiten schon häufig mit Erfolg begangen wurde: Er zieht den mit Äther erschöpften Safran bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser aus und schüttelt den Auszug mit Knochenkohle, die zuvor mit Salzsäure und Weingeist gereinigt war. Der Farbstoff geht fast vollständig in die Kohle, die nach dem Auswaschen mit Wasser bei mässiger Temperatur getrocknet und mit 90% Alkohol ausgekocht wird. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Alkohols verbleibt eine spröde, gelblichbraune Masse, die ein rein gelbes Pulver liefert.

---

[1]) Ber. d. d. ch. G. 17. 2228.

Das so erhaltene Crocin war in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in abs. Alkohol schwer, in Äther nur spurenweise löslich, die Analyse ergab für die Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$ berechnet.

C =	50,48 %
H =	6,68 %
O =	42,83 %
	99,99 %.

Kayser machte die Beobachtung, dass Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser in einer nach seinen Angaben dargestellten Crocinlösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung geben, dass jedoch beim Erwärmen eine solche eintritt unter Zerlegung des Crocins in Zucker und Crocetin. Er erklärt so den Mehrgehalt im Kohlenstoff bei dem nach den Angaben von *Quadrat* dargestellten Crocin, welcher 54,54 % betrug, damit, dass in jenem Falle durch die Verwendung von Bleiessig in heisser Lösung ein Gemenge von Crocin und Crocetin entstanden ist.

Die Spaltung des Crocins wurde von *Kayser* in der von *Quadrat* vorgeschriebenen Weise, jedoch im Kohlensäurestrom, vorgenommen. Das hierbei entstandene Crocetin ist ein hochrotes Pulver, in Wasser nur spurenweise, leicht jedoch in Alkohol und Äther löslich. Es löst sich in Alkali sehr leicht auf und fällt beim Neutralisieren wieder in orangefarbenen Flocken aus. Mit Kalk- und Barytwasser, sowie mit Bleiacetat gibt die alkoholische Lösung des Crocetins Abscheidungen, welche die Verbindungen des Crocetins mit Blei, Calcium und Baryum darstellen, jedoch mit wechselnden Mengen von diesen. Die Analyse des Crocetins ergab für die Formel $C_{34}H_{46}O_9$ berechnet:

C = 68,22 %
H = 7,69 %
O = 24,08 %
99,99 %.

Bei der Untersuchung des Safranzuckers im Filtrate des Crocetins, dem *Kayser* den Namen „Crocose" beilegt und den er für eine eigentümliche Hexose hält, beschränkt er sich darauf, die oben erwähnten Angaben von *Quadrat* bezügl. des Reduktionsvermögens zu bestätigen. Aus den Ergebnissen seiner Analysen berechnete *Kayser*, dass sich das Crocin nach folgender Gleichung in Crocetin und Zucker spaltet:

$$2\ C_{44}H_{70}O_{28} + 7\ H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9\ C_6H_{12}O_6$$

Durch fortgesetzte Extraktion des getrockneten Safrans mit Äther gelang es ihm, farblose Kristalle zu isolieren, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther den konstanten Schmelzpunkt 75° zeigten. Sie sind sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger leicht in Chloroform, schwer in Äther löslich und spalten sich beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Verbreitung eines intensiven Safrangeruches, wobei reichlich Zucker gebildet wird. Der Körper, den er Pikrocrocin nennt, st demnach als Glycosid aufzufassen, die Analyse ergab für $C_{38}H_{66}O_{17}$ berechnet:

C = 57,43 %
H = 8,31 „
O = 34,25 „
99,99 %

Das bei der Spaltung entstandene Öl ist angeblich ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$, während der Zucker mit der bereits oben beschriebenen Crocose identisch sein soll.

Kayser stellt sonach folgende Spaltungsgleichung auf:

$$C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6 + 2\,C_{10}H_{16}.$$

Es sei hier gleich erwähnt, dass in der neuesten Publikation über den Safranzucker von *Schunck* und *Marchlewski*[1]) (1894) diese Autoren gelegentlich der Spaltung des Crocins in Crocetin und Zucker die von *Kayser* aufgestellten Spaltungsgleichungen sehr stark anzweifeln. Sie machen darauf aufmerksam, dass nach den Analysen von *Kayser* die einfachere Formel $C_{15}H_{20}O_4$ dieselbe Berechtigung hat, wie die kompliziertere $C_{31}H_{46}O_9$:

Berechnet für $C_{34}H_{46}O_9$:	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$:	Gefunden von *Kayser*:
C = 68,22 %	68,18 %	67,91 %
H = 7,69 „	7,57 „	7,81 „
O = 24,09 „	24,25 „	—

Auch bei der Darstellung des Safranfarbstoffes nach *Kayser*s Methode erhalten sie zunächst nur einen halbfesten, honigartigen Körper, der nur schwierig nach längerem Trocknen bei 80° hart bekommen werden kann.

Die Untersuchung des Safranzuckers oder der Crocose wurde sowohl von *Emil Fischer* und *Nastvogel*[2]) als auch in der bereis erwähnten Arbeit von *Schunck* und *Marchlewski*[3]) vorgenommen; letztere zogen auch den durch Spaltung des Pikrocrocins entstandenen Zucker in den Bereich ihrer Untersuchung, ohne allerdings zuvor das Glycosid wirklich isoliert zu haben. Es wurde in beiden Fällen die von *Emil Fischer* entdeckte Eigenschaft des Phenylhydrazins, mit den Aldehyden, Ketonen und Zuckerarten schwer lösliche Verbindungen zu bilden, die durch

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 278. 357.
[2]) Ber. 21. 988.
[3]) Annal. d. Ch. u. Ph. 278. 357.

ihren Schmelzpunkt leicht zu charakterisieren sind, benutzt. *Nastvogel* untersuchte auf diese Weise den durch Spaltung des aus dem wässrigen Auszuge des Safrans dargestellten Crocins entstandenen Zucker und stellte damit ein Phenylglucosazon S.-P. 205° her. *Emil Fischer* schliesst hieraus, dass die Crocose jedenfalls teilweise aus Dextrose besteht, ohne allerdings zu entscheiden, ob noch eine weitere Zuckerart vorliegt.

Zu demselben Resultat kamen auf dieselbe Weise *Schunck* und *Marchlewski*, die das Crocin nach *Kayser*s Methode darstellten, auch bezgl. des aus dem Pikrocrocin abgespaltenen Zuckers. Auch sie konnten ein Osazon S.-P. 205° darstellen, woraus sie den Schluss zogen, dass der abgespaltene Zucker Dextrose sei.

Aus neuerer Zeit waren mir noch zwei Arbeiten zugänglich: Die eine von *Schüler*[1]) behandelt ebenfalls die Bestandteile des Safrans, während sich die jüngste von *Isernhagen*[2]) mit dem Farbstoffe der chines. Gelbschoten und dessen Beziehungen zum Safranfarbstoffe beschäftigt. Der letztere Autor benutzt zur Darstellung des Farbstoffes der Gelbschoten, und im Anschluss daran auch zur Darstellung des Safranfarbstoffes nur den absoluten alkoholischen Auszug des entfetteten Safrans. Dieser wird möglichst konzentriert, mit Wasser aufgenommen und mit Barytwasser in der Siedehitze gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen, in warmen Wasser suspendiert und mit wenig verdünnter Salzsäure erwärmt. Hierbei tritt die Zersetzung ein: Während Chlorbaryum in Lösung geht, scheidet sich der Farbstoff in roten Flocken ab, die nach dem Reinigen

[1]) Dissertation München 1899.
[2]) Dissertation München 1902.

aus einer Aceton-Alkoholmischung sich als feines hochrotes Pulver ausscheiden und bei 295° zu einer roten klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die von *Schüler* angewendete Methode der Darstellung des Crocetins ist die folgende: Der durch Extraktion mit Petroläther von Fett befreite Safran wird mit der zehnfachen Menge Wasser angerührt und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen. Der Destillationsrückstand ward mit Natronlauge versetzt, bis der Farbstoff in Lösung ging, dann wurde die Flüssigkeit von der Pflanzenfaser abgegossen, diese selbst mit Wasser ausgewaschen und die konzentrierten Flüssigkeiten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das abgeschiedene Crocetin wurde nach dem Auswaschen auf Ton und schliesslich bei 100° getrocknet und zeigte dieselben Eigenschaften, wie die von *Kayser* dargestellte Substanz.

Schüler unterzieht auch im übrigen den Safran einer eingehenden Untersuchung, und es ist ihm gelungen, aus dem Petrolätherextrakt eine Substanz vom Schmelzpunkt 71,5° zu isolieren, die er für identisch hält mit derjenigen, die *Ehring*[1]) aus dem Farbstoff der Tomate (Lycopersicum esculentum) erhielt. Sie ist ein Kohlenwasserstoff mit 84,81% C und 14,84% H.

Den Farbstoff spricht *Schüler* nach den Resultaten einer von ihm ausgeführten Kalischmelze als den Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure an; das Fett besteht nach ihm aus den Glycerinestern der Ölsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Den in den

[1]) Dissertation München 1896.

Narben vorkommenden Zucker hält er für Dextrose, den in den Griffeln befindlichen für Rohrzucker neben Invertzucker.

Es möge hier noch erwähnt sein, dass von *Rochleder* und *Mayer*[1]) mit dem Namen Crocin und Crocetin auch der aus den chines. Gelbschoten isolierte Farbstoff bez. sein Spaltungsprodukt bezeichnet werden. Beide Autoren halten ihn für identisch mit dem Safranfarbstoffe und berechnen für ihn nach den Analysen Quadrats die Formel $C_{58}H_{86}O_{31}$; auch den bei der Säurespaltung entstehenden Zucker halten sie für identisch mit dem aus dem Safran erhaltenen. Die Analyse des Crocetins ergab nach *L. Mayer*:

C = 64,45 %
H = 7,39 „
O = 28,16 „
100,00 %

Hieraus wurde für das Crocetin die Formel $C_{34}H_{46}O_{11}$ berechnet und die Spaltungsgleichung aufgestellt:

$$C_{58}H_{86}O_{31} + 4\,H_2O = C_{34}H_{46}O_{11} + 4\,C_6H_{12}O_6.$$

b) Eigene Versuche.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Ergebnisse entschloss ich mich, zunächst an die Darstellung des Farbstoffes heranzugehen und zu versuchen, denselben, wenn möglich kristallinisch zu erhalten; auch sollte vor allem die schon von *Kayser* und *Schüler* erwähnte Eigenschaft des Crocetins, mit Basen Salze zu bilden, einer eingehenden und systhematischen Prüfung unterzogen werden.

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 74. 1.

Darstellung des Rohcrocetins.

Zur Darstellung des Rohcrocetins schloss ich mich nur teilweise an die Schüler'sche Methode an, da ich es für äusserst unzweckmässig hielt, die Pflanzenfaser selbst mit Säuren und später dann mit Alkali zusammenzubringen und die alkalische Flüssigkeit zu filtrieren. Es möge hier das zur Gewinnung des Rohcrocetins eingeschlagene Verfahren folgen:

Der Safran wird im Wassertrockenschrank scharf getrocknet, wobei er ca. 12—15% Feuchtigkeit verliert. Er wird dann zur Entfernung der Fette und teilweise des äther. Öles mit niedrig siedendem Petroläther behandelt.

Der so vom Fett befreite Safran wird in grossen Schalen mit Wasser unter Anwendung mässiger Wärme behandelt, bis die Faser völlig erschöpft ist. Die vereinigten Auszüge liess ich gut absetzen, goss zunächst durch ein dichtes Flanelltuch und filtrierte schliesslich durch grosse Faltenfilter. Zur Vereinfachung dieser Arbeiten empfiehlt es sich, stets gut absetzen zu lassen und möglichst vollständig von dem gesammelten Bodensatze abzugiessen, da die äusserst fein verteilten schleimigen Substanzen sonst ein Filtrieren fast zur Unmöglichkeit machen. Ich erhielt so eine völlig klare wässrige Lösung, die ich in grossen Vakuumpfannen bis zur Sirupkonsistenz eindampfte, da ich ein langes stärkeres Erwärmen bei Luftzutritt vermeiden wollte. Der sirupartige Rückstand wurde dann mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure aufgenommen und der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei tritt die schon mehrfach erwähnte Zersetzung ein: Während sich reichliche Mengen äther.

Öles mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, scheidet sich der Farbstoff in roten Flocken ab. Er wird dann abgesaugt, nochmals mit reinem Wasser aufgekocht und sehr sorgfältig ausgewaschen, bis das Filtrat Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert.

Nach dem Trocknen auf Ton stellt das so erhaltene Crocetin eine dunkelrote Masse dar, die sich gut pulvern lässt. Es hat im wesentlichen die auch von anderen Autoren erwähnten Eigenschaften, vor allem ist es ebenfalls in Wasser fast unlöslich, äusserst leicht löst es sich jedoch in der geringsten Spur Alkali, aus welcher Lösung es beim Neutralisieren wieder ausfällt.

Reinigungsversuche des Crócetins.

Ich versuchte, diese Eigenschaft des Crocetins zu seiner Reinigung zu benutzen, konnte jedoch auch nach mehrmaligem Lösen und Wiederausfällen keine Veränderung bemerken.

Ich ging deshalb daran, ein geeignetes Lösungsmittel zu suchen, aus dem sich das Crocetin möglichst schön, vielleicht auch kristallinisch, abscheiden könnte. Zu diesem Zwecke prüfte ich alle zugänglichen Lösungsmittel in der Weise durch, dass ich immer geringe Mengen der Substanz unter Zufügen einer Spur reinster Tierkohle mit dem betr. Lösungsmittel aufkochte, filtrierte und das Filtrat in kleinen Kristallisierschälchen über Schwefelsäure bei Seite stellte. Es sei im folgenden die Löslichkeit des Crocetins in den verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt:

Äthylalkohol Methylalkohol Amylalkohol Aceton Amylacetat Eisessig	lösen leicht.
Essigäther Chloroform	lösen schwerer.
Äther Benzol Toluol Tetrachlorkohlenstoff	lösen sehr schwer
Ligroin Petroläther	lösen fast gar nicht

Das sich freiwillig aus den Lösungsmitteln abscheidende Crocetin wurde stets unter dem Mikroskop beobachtet, es konnte jedoch nirgends eine deutliche Kristallform wahrgenommen werden. *Schüler* hat zwar angeblich aus Aceton nach wochenlangem Stehen kleine kristallinische Blättchen in warzenförmiger Anordnung erhalten, doch kann ich diese seine Beobachtung absolut nicht bestätigen. Viel geeigneter als Aceton erschien mir Essigäther, der das Crocetin als leuchtend roten Niederschlag fallen liess, der unter dem Mikroskop eine sehr regelmässige Anordnung zeigte; eine charakteristische Kristallform konnte jedoch mit Sicherheit nicht beobachtet werden.

Die zweimal aus Essigäther gereinigte Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 284°, jedoch schien beim Schmelzen eine Zersetzung einzutreten. Während das Rohcrocetin noch einen Aschengehalt von 0,9% zeigte,

enthielt das zweimal aus Essigäther gereinigte Produkt nur noch 0,4 % Asche.

Quantitative Bestimmung der Asche.

I. Aschebestimmung.

Angewandte Substanz	0,1320
gefundene Asche	0,0012
% Asche	0,9

II. Aschebestimmung.

Angewandte Substanz	0,1122
gefundene	0,0005
% Asche	0,4.

Die salzbildenden Eigenschaften des Crocetins.

Die schon mehrfach erwähnte Eigenschaft des Crocetins, in der geringsten Spur Alkali, Ammoniak oder Soda löslich zu sein, charakterisiert dasselbe als Säure. Dass es sich hierbei um eine ziemlich starke Säure handelt, zeigte sich bei der Einwirkung einer kalt bereiteten Bicarbonatlösung auf die Crocetinsäure: Ohne dass man zu erwärmen braucht, beginnt eine allmählich zunehmende Kohlensäureentwicklung, die Kohlensäure wird also als schwächere Säure von der Crocetinsäure verdrängt. *Schüler* hatte bereits eine Anzahl von Metallsalzen auf die alkalische Lösung des Crocetins einwirken lassen und hatte festgestellt, dass der Metallgehalt der entstandenen Fällungen zu wechselnd war, um daraus Rückschlüsse für den Farbstoff zu gestatten.

Ich stellte mir die Aufgabe, eine ganz systhemathische Prüfung der salzbildenden Eigenschaften des Crocetins vorzunehmen, indem ich alle wichtigen anorganischen und organischen Basen in freier Form auf die Crocetin-

säure, wie auch die Salze dieser Basen auf lösliche Crocetinverbindungen zur Einwirkung brachte. Das Zusammenbringen der freien Basen mit der Crocetinsäure, das wegen der Unlöslichkeit des Crocetins in Wasser in alkohol. Lösung vorgenommen werden musste, führte in keinem Fall zu einer Salzabscheidung. Ich stellte mir deswegen durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak eine Ammonsalzlösung des Crocetins dar, unter peinlichem Vermeiden jeden Überschusses von Ammoniak. Die Lösung versetzte ich dann vorsichtig und tropfenweise mit den verschiedensten Lösungen der Salze von Metallen und alkalischen Erden, wobei die Salzbildung durch doppelte Umsetzung erfolgte.

Im Folgenden sei die Einwirkung von anorganischen Basen auf die Crocetinammonlösung zusammengestellt:

Angewendete Basen	Erhaltener Niederschlag	Filtrat dess.
Baryt.	hellgelb, unlöslich	hellgelb
Strontium	desgl.	desgl.
Calcium	desgl.	desgl.
Magnesium	desgl.	dunkelgelb
Lithium	Kein Niederschlag	
Quecksilberoxyd	rötlich, unlöslich	hellgelb
Quecksilberoxydul	schmutzig gelb, unlöslich	desgl.
Kupferoxyd	braun, unlöslich	fast farblos
Kupferoxydul	desgl.	farblos
Cobalt	gelbbraun, unlöslich	kräftig gelb
Nickel	gelb, unlöslich	hellgelb
Silber	rotbraun, unlöslich	desgl.
Eisenoxyd	dunkelbraun, unlöslich	fast farblos
Eisenoxydul	schmutzig braun, unlöslich	desgl.
Blei	orange. unlöslich	farblos
basisches Blei	desgl.	desgl.
Cadmium	gelb unlöslich	fast farblos
Zink	orange, unlöslich	gelb

Die so erhaltenen Metallverbindungen zeigten unter dem Mikroskop ausnahmslos amorphe Gestalt, und da sie ferner alle unlöslich sind, sind sie zu weiteren Kristallisationsversuchen ungeeignet. Nur das lösliche Lithiumsalz wurde einer näheren Untersuchung unterworfen, indem es langsam über Schwefelsäure zur Abscheidung gebracht wurde. Es scheidet sich allmählich eine rotgelbe Substanz aus, die unter dem Mikroskop eine sehr regelmässige Gestaltung zeigt, jedoch konnte auch hier trotz Anwendung starker Vergrösserungen keine typische Kristallform festgestellt werden.

Es blieb mir somit noch übrig, die Einwirkung organischer Basen in freier Form auf die alkoh. Lösung der Crocetinsäure, sowie ihrer Salze auf die Crocetin-Ammonlösung zu studieren. Ich stellte Versuche mit folgenden Basen, bezw. ihren Salzen an:

Anilin, *Toluidin*, *Dimethylanilin*, *Dimethyltoluidin*, *α-Naphthylamin*, *β-Naphthylamin*, *Xylidin*, *Benzidin*, *Anisidin*, *Strychnin*, *Chinin*, *Brucin*.

Wie bereits erwähnt, führte die Einwirkung der freien Base auf die Säure in alkoholischer Lösung zu keiner Salzabscheidung, aber auch durch doppelte Umsetzung in wässriger Lösung wurden meist keine Niederschläge erzielt.

Kristallinische Verbindungen der Crocetinsäure. (II und III).

Als ich jedoch eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Chinin und Brucin auf die Ammonsalzlösung einwirken liess, schieden sich in beiden Fällen schön gelb gefärbte Niederschläge ab, die schon mit blossem Auge den Eindruck kristallinischer Beschaffenheit machten.

Bei der mikroskopischen Prüfung zeigte sich in der Tat, dass beide Salze von einheitlicher, kristallinischer Beschaffenheit waren, was auch durch ihre Eigenschaft der Doppelbrechung festgestellt werden konnte. Leider gelang es mir jedoch trotz der sorgfältigsten, mit grosser Ausdauer fortgesetzten Versuche nicht, die Salze umzukristallisieren. Sie dissoziieren sehr stark in allen Lösungsmitteln und trennen sich allmählich wieder in ihre Komponenten.

Da ich späterhin die Salze mit einem auf andere Weise dargestellten Crocetin wesentlich besser ausgebildet erhielt, werde ich dann erst eine genaue Beschreibung des mikroskopischen Bildes, sowie die Resultate der Analysen der Salze angeben.

Untersuchung des Petrolätherextraktes.

Wie bereits angegeben, wurde der im Wassertrockenschrank getrocknete Safran mit niedrig siedendem Petroläther behandelt, wobei eine reichliche Menge fettige, gelb gefärbte Substanz in Lösung geht. Es ist bei früheren Untersuchungen [1]) stets angenommen worden, dass der Petroläther im Stande ist, geringe Mengen des Farbstoffes zu lösen. Dem muss ich hier widersprechen, da beim Ausziehen des Safrans mit Petroläther im Soxleth'schen Extraktionsapparate schon nach kurzer Zeit ein Punkt erreicht wird, wo das Lösungsmittel völlig farblos abläuft. Es ist also bei weitem wahrscheinlicher, dass das im Safran enthaltene Öl das Lösungsmittel für geringe Spuren Farbstoff darstellt, falls es sich nicht

[1]) Schüler, Dissertat. p. 14.
Dragendorff, Annal. von Pflanzen etc. 1882. p. 7.
Forsch. Ber. über Lebensm. etc. III. 439.

überhaupt um ein natürlich gelb gefärbtes Öl handeln sollte. Da die äusserst empfindliche spezifische Safranreaktion — Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure — in diesem Falle ausbleibt, erscheint mir letzteres das wahrscheinlichere. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wurde die dicke sirupartige Masse über Schwefelsäure im Vakuum sich selbst überlassen.

Eine unbekannte kristallinische Substanz.
(IV.)

Nach einigen Wochen hatten sich geringe Mengen einer sehr gut kristallisierten Substanz ausgeschieden, deren Kristallform schon makroskopisch deutlich erkennbar war: Es waren schön ausgebildete Rhomben. Ich sammelte die entstandenen Kristalle durch Auslesen und wusch sie mit sehr geringen Mengen Petroläther nach.

Die hellgelb gefärbten Kristalle schmolzen dann bei 118° zu einer goldgelben Flüssigkeit und waren sehr leicht in Petroläther, nicht in Alkohol löslich. Leider war die Ausbeute zu gering, um weitere Untersuchungen damit anstellen zu können.

Darstellung und Reinigung des von Schüler erhaltenen Kohlenwasserstoffes.

Der Rückstand des Petrolätherauszuges wurde mit kaltem Aceton angerührt, wobei sich eine reichliche Ausscheidung einer gelblich gefärbten, noch stark verunreinigten Substanz absetzt. Sie wird aus kochendem Aceton umkristallisiert in derselben Weise, wie dies bereits *Schüler* getan hatte, und zeigte einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt von 70—72°, wobei sie zu einer gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit schmolz. Da ich

mir die geringe Färbung nur durch noch anhaftende Verunreinigungen erklären konnte, löste ich die Substanz nochmals in siedendem Aceton auf, und hielt die Lösung unter Zusatz einer Messerspitze voll reiner Tierkohle kurze Zeit im Sieden unter Rückfluss.

Nach dem Filtrieren schied sich ein schneeweisser seidenglänzender Körper ab, der nach dem Absaugen eine eigenartige, filzähnliche Gestaltung zeigte; unter dem Mikroskop betrachtet, erwiess er sich als aus lauter kleinen Nädelchen bestehend.

Sein Schmelzpunkt lag jetzt bei genau 63°, bei welcher Temperatur er zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmolz.

Bemerkt sei noch, dass es sich sehr empfiehlt, die Tierkohle vor der Anwendung erst kurze Zeit für sich mit Aceton auszukochen, da andernfalls sich sehr leicht geringe Mengen derselben mit dem weissen Körper abscheiden, die dann hartnäckig festgehalten werden.

Die von *Schüler* erhaltene Substanz schmolz bei 71°, es war somit nachgewiesen, dass es *Schüler* nicht gelungen war, sie völlig rein darzustellen. Dagegen bestätigt sich *Schüler*s Annahme, dass es sich hierbei um einen Kohlenwasserstoff handelt:

Analyse der erhaltenen Substanz.

a) Bestimmung des C.

Angewandte Substanz	0,1140
gefundene CO_2	0,3578
C	0,09758
% C gefunden	85,59.

b) Bestimmung des H.

Angewandte Substanz	0,1140
gefundenes H_2O	0,1477
H	0,0164
% H gefunden	14,38.

Zusammensetzung: C = 85,59 %
H = 14,38 „
99,97 %

Der von *Schüler* beschriebene Kohlenwasserstoff bestand aus C = 84,94 %, H = 14,84 %.

Identität des Kohlenwasserstoffes mit anderen in der Natur aufgefundenen Substanzen.

Die Substanz zeigt sowohl im Schmelzpunkte 63°, wie in der Zusammensetzung von 85,59 % C und 14,38 % H Übereinstimmung mit einem Kohlenwasserstoff, den *Wirth*[1]) im Farbstoff der Ringelblume (Calendula offic.) nachwiess; dieser kristallisierte ebenfalls aus einer Acetonlösung und zeigte den Schmelzpunkt 63°, sowie die Zusammensetzung C = 85,61 %, H = 14,53 %.

Es ist von grossem Interesse, dass auch weiterhin aus gelben oder gelbroten Pflanzenfarbstoffen ähnliche Körper isoliert worden sind, So fand *Börner*[2]) in den Blüten von Arnica montana eine Substanz vom Schmelzpunkt 63° und einem Gehalt von 84 % C und 16 % H, die ebenfalls aus Aceton kristallisierte, während *Ehring*[3]) aus dem Farbstoffe der Tomate (Lycopersicum esculentum) eine solche vom Schmelzpunkt 71,5° und einem Gehalt von 84,81 % C und 14,84 % H gewann.

---

[1]) Dissertation Erlangen 1891.
[2]) „ „ 1891.
[3]) „ München 1896.

Es wäre äusserst interessant, den Zusammenhang der Substanzen untereinander und ihre Beziehungen zu den rotgelben Pflanzenfarbstoffen näher kennen zu lernen.

Nach der Entfernung des Kohlenwasserstoffes blieb nur noch eine dicke ölige Flüssigkeit zurück, die nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde.

Untersuchung des Ätherextraktes.

Wie bereits kurz erwähnt wurde, ist es *Kayser* gelungen, aus dem Ätherextrakte des Safrans ein Glycosid zu gewinnen, dem er den Namen Pikrocrocin beilegt. Trotzdem die von *Kayser* gegebene Vorschrift zur Darstellung überaus einfach zu sein scheint, gelang es *Schüler* nicht, das Pikrocrocin zu fassen. Auch bei der Prüfung des durch Säurespaltung des Pikrocrocins abgespaltenen Zuckers verzichteten *Schunck* und *Marchlewski*[1]) darauf, den Körper zu isolieren und prüften nur die wässrigen Lösungen des Ätherextraktes. Ich glaube, dass beide Autoren sicherlich den von *Kayser* angegebenen einfachen Weg zur Gewinnung des Glycosides eingeschlagen hätten, wenn die Darstellung ohne jede Schwierigkeit verlaufen würde.

Ich versuchte nun, das Pikrocrocin von neuem zu isolieren, wobei ich mich genau an die von *Kayser* gegebene Vorschrift hielt, die hier im Wortlaut angegeben sein mag: „Bei längerer Extraktion des getrockneten Safrans mit reinem Äther im Extraktionsapparate treten allmählich in dem Ätherkölbchen reichliche kristallinische Ausscheidungen auf, dieselben werden durch Filtration von dem Fett und äther. Öl enthaltenden Äther befreit, dann nach dem Auswaschen mit reinem Äther mit dem

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 278, 357.

Filter zerrieben, nochmals in den Ätherextraktionsapparat gebracht und wieder längere Zeit in demselben mit Äther behandelt. Es scheiden sich alsdann in dem Ätherkölbchen allmählich schöne farblose Kristalle aus, welche durch Abgiesen von Äther befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden."

Obwohl ich unter genauer Einhaltung der von *Kayser* angegebenen Versuchsbedingungen zu wiederholten Malen die Reingewinnung des Pikrocrocins versuchte, konnte ich doch, ebenso wie *Schunck* und *Marchlewski* und später *Schüler*, zu keinem befriedigenden Resultate gelangen. Zwar tritt wohl im Ätherkölbchen eine, übrigens recht geringe, Ausscheidung ein, die ziemlich erhebliche Gegenwart von fettigen und öligen Substanzen macht es aber zur Unmöglichkeit, ein reines Produkt daraus zu gewinnen. Es gelang mir einmal, eine sehr geringe Menge eines ganz weissen Körpers zu isolieren, dessen Schmelzpunkt bei 67° lag, doch zeigte dieser sowohl in seinen physikalischen Eigenschaften, wie auch in seinem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, die er nicht reduzierte, gänzliche Verschiedenheit von dem Kayser schen Pikrocrocin.

Kayser gibt an, dass die von ihm erhaltene Substanz in Äther nur wenig löslich ist, leichter löslich jedoch in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Untersuchung des Chloroformextraktes.

Ich versuchte daher, ob ich durch Behandeln des Safrans mit Chloroform, das ja auch nur sehr geringe Spuren von färbender Substanz zu lösen im Stande ist, besser zum Ziele gelangen könnte.

Zu diesem Zwecke wurde der mit Petroläther erschöpfte, gut getrocknete Safran im Soxlethschen Extraktionsapparate ausgezogen, bis das Chloroform nur noch schwach hellgelb gefärbt war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieb ein schmieriger brauner Rückstand, der zur Gewinnung des gesuchten Glycosides verarbeitet wurde. Nachdem ich den Rückstand mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet hatte, rührte ich ihn mit kaltem Aceton an, wobei sich eine geringe Menge einer weissen Substanz abschied: Diese wurde auf Ton getrocknet und dann in siedendem Essigäther gelöst, woraus sie sich beim Erkalten leicht als glänzend weisse kristallinische Masse abscheidet.

Eine unbekannte kristallinische Substanz.

(V.)

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigäther war sie rein weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 280°, wobei allerdings bereits von 220° an eine allmählich stärker werdende Gelbfärbung auftritt. Bei der Prüfung ihres Verhaltens gegen Fehling'sche Lösung konstatierte ich, dass sie keine reduzierenden Eigenschaften besitzt, dass sie also auch nicht mit dem von *Kayser* beschriebenen Pikrocrocin identisch sein konnte. Eine eingehende Analysierung der Substanz war wegen der sehr geringen Ausbeute nicht möglich.

Der verbliebene Rückstand des Chloroformextraktes wurde nun durch vorsichtiges Erwärmen vom Aceton befreit und mit Essigäther aufgenommen.

Eine weitere kristallinische Substanz.

(VI.)

Beim längeren Stehen im Exsiccator scheidet sich eine gelbliche kristallinische Masse ab, von der man ab-

giesst, und die nach dem Waschen mit wenig Essigäther auf Ton getrocknet wird. Sie ist nur noch schwach gelblich gefärbt, von körniger kristallinischer Beschaffenheit und schmilzt bei 164° zu einer gelblichen Flüssigkeit. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Essigäther und Chloroform löslich, die wässrige Lösung gibt beim Kochen mit verdünnten Säuren den charakteristischen Safrangeruch und reduziert dann Fehling sche Lösung stark.

Da die Substanz noch einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als das Kaysersche Pikrocrocin zeigte und sich auch äusserlich als noch nicht völlig rein charakterisierte, löste ich nochmals in heissem Essigäther auf und liess sie sich langsam abscheiden. Leider fiel sie aus Gründen, die ich nicht mit Sicherheit feststellen konnte, nicht mehr kristallinisch aus, sondern zeigte eine rein weisse ölige Consistenz, die auch nach längerem Stehen im Vakuum den Geruch nach Essigäther beibehielt.

Wahrscheinlich war ein Teil des Essigäthers chemisch gebunden worden, der nun die Kristallisation verhinderte.

Ich nahm eigens zur Gewinnung dieser Substanz noch eine neue Portion (1 kg) Safran in Arbeit, leider mit demselben negativen Ergebnisse: es gelang mir wohl, das Glycosid in kristallisiertem Zustande herzustellen, jedoch konnte ich dasselbe trotz Anwendung und Kombination der verschiedensten Lösungsmittel nicht umkristallisieren.

Da aus der Essigätherlösung, die ursprünglich zur Gewinnung dieser Substanz gedient hatte, keine weitere Ausscheidung erfolgte, trotzdem sie Fehlingsche Lösung noch stark reduzierte, suchte ich durch Fällen mit geeig-

neten Mitteln eine weitere Menge des Glycosides zu gewinnen. Beim Versetzen mit Petroläther schied sich denn auch ein reichlicher öliger Niederschlag von brauner Farbe ab, während die überstehende Flüssigkeit nicht mehr reduzierte. Das braune Öl wurde sorgfältig mit Petroläther gewaschen, indem ich es mit einem Glasstabe mit dem Lösungsmittel innig vermischte. Nachdem ich diese Operation einige Male wiederholt hatte, konnte ich bemerken, dass der ölige Charakter immer mehr verschwand, die Farbe wurde immer heller, und die Substanz zeigte Neigung zum Kristallisieren. Ich setzte diese Behandlung daher noch einige Male fort und zwar liess ich immer über Nacht mit dem gut darunter gemengten Petroläther im Exsiccator stehen. Nach einigen Wochen war es mir gelungen, die Substanz fest und nur noch schwach gelblich gefärbt zu erhalten, und ich wiederholte mit ihr die Versuche, sie aus irgend einem Lösungsmittel umzukristallisieren; der Erfolg war ebenfalls ein negativer.

Beide Substanzen, die sich äusserlich nur in der Farbennuance unterschieden, wurden in Wasser gelöst, die Lösung drehte die Polarisationsebene nach links. Nun wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei sich ein intensiver Geruch nach Safranöl bemerkbar machte, während sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenen Öltropfen stark trübte; sie drehte auch jetzt deutlich links. Nach dem Entfernen des äther. Öles durch Ausäthern erhielt ich mittels der Reaktion von *Seliwanoff*[1]) und ihrer Erweiterung von *Rosin*[2]), die ich später noch näher beschreiben werde, eine sehr deut-

---

[1]) Ber. d. d. ch. G. 20. 181. (1887).

[2]) Hoppe-Seyler, Ztschrft. f. physiol. Ch. 38. 555.

liche Reaktion auf Laevulose, während der Versuch, ein Dextrose-Naphtylhydrazon zu erhalten, zu keinem Resultate führte. Dagegen gelang es, ein Glucosazon vom Schmelzpunkt 205° darzustellen. Es tritt hier demnach als Spaltungsprodukt neben Safranöl Laevulose auf, und ich habe somit auch meinerseits die Existenz eines Glycosides mit den von *Kayser* angegebenen Lösungsverhältnissen nachgewiesen, wenn es mir auch nicht gelang, es mit dem Pikrocrocin zu identifizieren.

Das Filtrat von der Petrolätherfällung, das nicht mehr reduzierte, wurde nach Verjagen des Lösungsmittels mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine braune Masse von butterähnlicher Consistenz abschied, die durch Zentrifugieren von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Sie wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei reichlich Safranöl überging, die zurückbleibende Substanz bestand aus fetten Ölen, aus denen durch Kochen mit Säuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden konnten; sie wurden indes nicht näher untersucht.

Darstellung und Untersuchung des absol. alkoholischen Extraktes.

Da ich beabsichtigte, auch den Zucker des Safrans in den Bereich meiner Untersuchungen zu ziehen, bezw. festzustellen, inwieweit derselbe frei oder in Verbindung mit dem Farbstoff vorkommt, unterzog ich eine neue Portion Safran von vornherein einer anderen Behandlung. Es liegt auf der Hand, dass die früher beschriebene Darstellung des Safranfarbstoffes durch Ausziehen der Pflanzenfaser mit Wasser sich für diesen Zweck nicht eignet; denn durch Wasser werden eine grosse Anzahl von schleimigen und gummiartigen Substanzen in Lösung

gebracht, die alle bei der Hydrolyse Zucker geben, sodass es unmöglich, ist festzustellen, woher der gebildete Zucker stammt.

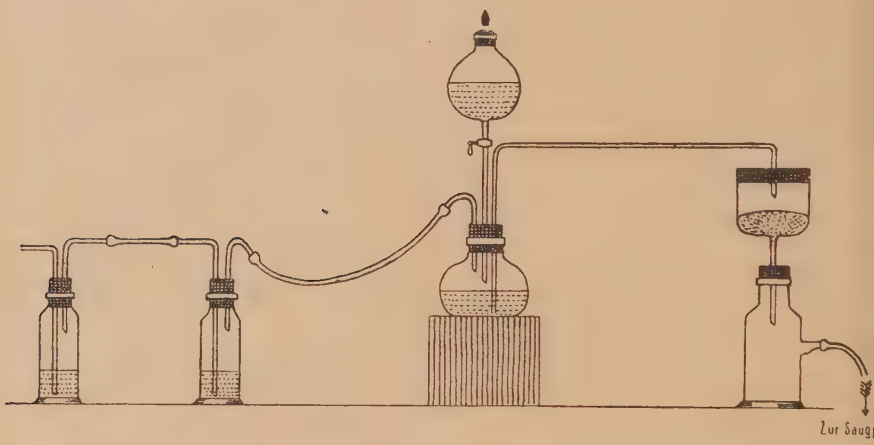
Ich entschloss mich daher, den zuvor mit Petroläther und Chloroform behandelten Safran mit absolutem Alkohol zu erschöpfen, der reichlich den Farbstoff löst, ohne auf die Pflanzenschleime u. s. w. lösend zu wirken. Ich bemerke hierbei, dass ich mich nicht mit dem käuflichen absol. Alkohol begnügte, sondern denselben zuvor auch noch von den letzten Spuren Wasser befreite.

Das von mir angewandte Verfahren ist das folgende:

Der Safran wurde im Vakuum auf dem Wasserbade scharf getrocknet, dann fein zerrieben und zum zweiten Male dieser Operation unterworfen. Das so erhaltene staubtrockene Pulver wurde, nach dem erschöpfenden Behandeln mit Petroläther und Chloroform, mit absolut. Alkohol am Rückflusskühler zweimal ausgekocht und dann im Extraktionsapparate weiterhin bis zur Erschöpfung behandelt. Beim Eindampfen des Alkoholextraktes auf etwa $^1/_{10}$ Volumen schied sich beim Erkalten ein reichlicher, schön hellroter Niederschlag aus. Es gelingt nun nicht ohne weiteres, die ausgeschiedene Substanz durch Absaugen zu gewinnen, da sie ungemein leicht Wasser anzieht und zu einem roten Sirup zusammenfliesst; auch beim Waschen mit absol. Äther ändert sich dies Verhalten nicht. Aus dem noch stark gefärbten Filtrate erfolgt durch absoluten Äther eine sehr reichliche, hellgelbe pulvrige Abscheidung, die ebenfalls sehr hygroskopisch ist.

Schon *Weiss* hatte die durch Äther entstehende Farbstoff-Fällung beobachtet, jedoch hatte er, da er in wasserhaltiger Lösung arbeitete, einen Niederschlag von sirupartiger Konsistenz erhalten.

Um die Substanzen trocken zu bekommen, musste ich mir eine Vorrichtung schaffen, die es ermöglichte, die Ausscheidungen unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit zu filtrieren und zu trocknen. Diesen Zweck erreichte ich völlig unter Anwendung des nachstehend abgebildeten Apparates:



Ein weithalsiger Kolben ist mit einem Gummistopfen verschlossen, der drei Bohrungen zeigt. Durch die mittlere ist ein Tropftrichter befestigt, während eine zweite mit zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen, die dritte mit einem auf einer Saugflasche stehenden Vorstoss verbunden ist, der eine mit Filter versehene genau passende Siebplatte in sich trägt; die Saugflasche ist an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Man bringt die Flüssigkeit samt dem darin suspendierten Niederschlag in den weithalsigen Kolben und saugt sie vorsichtig auf die Siebplatte herüber, der Tropftrichter ermöglicht ein Nachwaschen mit Alkohol und Äther, ohne der feuchten Luft Zutritt zu gestatten. Nachdem alles übergesaugt ist, muss noch so lange trockene Luft

durch den Apparat gesaugt werden, bis der Niederschlag völlig trocken geworden ist, was man leicht daran erkennt, dass er vom Filter abspringt. Auf diese Weise gelingt es, sowohl die rötliche aus Alkohol abgeschiedene, als auch die gelbe durch Ätherfällung erhaltene, Substanz unzersetzt zu isolieren. Während die rote Modifikation nunmehr viel weniger hygroskopisch ist, zieht die gelbe Substanz auch jetzt noch gierig Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einem roten Sirup; sie muss daher über Schwefelsäure aufbewahrt werden.

Im übrigen scheinen beide sich durch die Nuance der Farbe unterscheidende Modifikationen nur Stufen verschiedener Reinheit darzustellen, da sie, wie später beobachtet wurde, dieselben Spaltungsprodukte geben; ich verzichtete deshalb im weiteren Verlaufe darauf, ihre Lösungen getrennt zu untersuchen.

Die Zucker vor der Entfernung des Farbstoffes.

Weiss gibt an, dass das von ihm durch Fällung des alkoholischen Extraktes mit Äther erhaltene Produkt durch Beimengungen von Zucker verunreinigt gewesen sei. Er schliesst das daraus, dass er vor der Spaltung mit verdünnter Säure mittels Fehling scher Lösung einen Zuckergehalt von 9,8 % nachweisen konnte. Es liegt auf der Hand, dass durch diese Methode der Nachweis von freiem Zucker in dem erhaltenen Farbstoffkörper absolut nicht zuverlässig erbracht ist; denn auch Alkali bewirkt mit Leichtigkeit eine Spaltung des Crocins unter Auftreten des charakteristischen Safrangeruches, sodass der auf diese Weise gefundene Zucker ebensogut ein Spaltungsprodukt, bewirkt durch den starken Alkaligehalt der Fehling schen Lösung, sein kann.

Um einwandsfrei nachzuweisen, ob die erhaltenen Substanzen durch freien Zucker verunreinigt sind, bediente ich mich der von Emil *Fischer* bearbeiteten Methode zur Darstellung von Phenylhydrazonen der Zuckerarten. Ich liess in wässriger Lösung freies Phenylhydrazin unter geringem Zusatz von Alkohol auf die Substanzen einwirken, wobei ich eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmte. Es trat eine starke Trübung der Flüssigkeit ein, jedoch war es unmöglich, den Niederschlag zu isolieren, da er sich trotz aller angewandten Hilfsmittel nicht filtrieren liess. Ich machte daher einen Versuch mit der von *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein*[1]) ausgearbeiteten und von *Hilger* und *Rothenfusser*[2]) verbesserten Methode zur Darstellung der β-Naphtylhydrazone der Zuckerarten. Da von den zuletzt genannten Autoren für jede Zuckerart eine besondere Darstellungsmethode ausgearbeitet ist, suchte ich zunächst festzustellen, ob in den Farbstoffkörpern freie Dextrose nachzuweisen sei, da ja eine andere Zuckerart durch die bisherigen Untersuchungen von *Nastvogel* sowie von *Schunck* und *Marchlewski* nicht festgestellt war.

Die von *Hilger* und *Rothenfusser* angegebene Methode der Darstellung von Dextrose-β-Naphtylhydrazon ist die folgende:

„1,0 g Dextrose warm gelöst in 1 ccm Wasser, 1,0 g β-Naphtylhydrazin unter Erwärmen gelöst in 20 ccm Alkohol 96 %. Beide Lösungen werden warm zusammengefügt, filtriert und in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 177^0—178^0".

---

[1]) Ber. d. d. ch. G. 35. 3082. (1902).

[2]) ebenda, 35. 4444. (1902).

Ich setzte zu diesem Zwecke eine Reihe von Vorversuchen an:

1. Versuch:

0,3 des roten Farbstoffes werden in 1 ccm Wasser gelöst und eine warme Lösung von 0,2 β-Naphtylhydrazin in 5 ccm Alkohol hinzugefügt.

2. Versuch:

dasselbe mit der gelben Modifikation.

3. Versuch:

wie bei 1 unter Zusatz von 0,2 Dextrose.

4. Versuch:

wie bei 2 unter Zusatz von 0,03 Dextrose.

Bei Versuch 1 und 2 konnte nach 24 stündigem Stehen keine Reaktion beobachtet werden, während sowohl bei 3 wie bei 4 eine deutliche Abscheidung eines weissen Bodensatzes zu beobachten war, der bei 3 auch isoliert und durch den Schmelzpunkt 178° als reines Dextrose-β-Naphtylhydrazon identifiziert werden konnte.

Es wurden nun noch zwei Hauptversuche mit je 1,5 g der Farbstoffkörper angesetzt, jedoch mit demselben negativen Erfolge. Dagegen bewirkte auch hier ein Zusatz von nur 0,1 g = 6,5 % Dextrose eine deutliche Ausscheidung des Naphtylhydrazons. Es ist somit sehr unwahrscheinlich, dass erheblichere Mengen freier Dextrose in den abgeschiedenen färbenden Substanzen vorhanden sind, da sich ja ein Zusatz von nur 0,03 g noch nachweisen liess.

Die Zucker nach der Säurespaltung der Farbstofflösung.

Ich suchte nun fernerhin festzustellen, ob der bei der Säurespaltung der Farbstoffkörper auftretende Zucker in der Tat nur aus Dextrose besteht, da dieser Beweis bisher auch nur sehr unvollkommen erbracht worden war.

Ich gedachte so zum Ziele zu gelangen, dass ich die Resultate zweier nebeneinander ausgeführter Bestimmungen, von denen das eine durch Polarisation, das andere durch eine gewichtsanalytische Bestimmung nach *Allihn* erhalten war, miteinander verglich. Wurde bei der Säurespaltung nur Dextrose gebildet, so mussten beide Bestimmungen ein völlig gleiches Resultat liefern. Ich verfuhr folgendermassen:

600 ccm einer ziemlich gesättigten wässrigen Lösung der färbenden Substanz wurden mit 60 ccm Normal-Schwefelsäure versetzt und etwa 1/2 bis 3/4 Stunden mit gespannten Wasserdämpfen destilliert, bis alles äther. Öl übergegangen war.

Nachdem von dem ausgeschiedenen Crocetin abfiltriert war, wurde die Normal-Schwefelsäure heiss mit einer titrierten Menge Barytwasser, das gegen Normal-Salzsäure eingestellt war, ausgefällt, vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ abfiltriert und das noch gelbliche Filtrat durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Die Kohle wurde dann nach dem Filtrieren nochmals mit reinem Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade stark konzentriert, um ein Polarisieren zu ermöglichen.

Es ward dann im Zweidecimeter-Rohr polarisiert und gefunden für

$$\alpha = + 1{,}75^0.$$

Ich berechnete sonach nach der Formel

$$C = \frac{\alpha . 100}{[\alpha]_D . l} = \frac{1{,}75 . 100}{52{,}74 . 2} = 1{,}659$$

den Prozentgehalt an Dextrose auf 1,659 %.

Mit derselben Lösung wurde nun eine gewichtsanalytische Dextrose-Bestimmung nach *Allihn* ausgeführt. Da jedoch hierzu die Lösung nicht mehr als 1 % sein

darf, wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zunächst eine orientierende Vorprobe vorgenommen. Es zeigte sich sofort, dass auch jetzt die Lösung noch viel zu hochprozentig war, und es wurde, da es in diesem Falle auf eine absolute Genauigkeit nicht ankam, durch eine Reihe von Reduktionen im sogenannten Zuckerkarossel der Prozentgehalt an Dextrose auf 2,225 festgestellt, welche Zahl ich noch verdoppeln musste, da ich ja vorher um das doppelte Volumen verdünnt hatte. Ich hatte sonach den Gehalt an Dextrose gefunden

1. durch Polarisation zu 1,659 %
2. durch Reduktion zu 4,45 %.

Aus diesen Resultaten kam ich zu der Vermutung, dass neben Dextrose noch die linksdrehende Lävulose vorliegen müsste, die so im Stande ist, die Rechtsdrehung stark zu reduzieren. Diese Vermutung wurde bestätigt, als ich die benutzte Zuckerlösung mittels der Resorcin-Salzsäureprobe von *Seliwanoff*[1]) auf Lävulose prüfte. Ich erhielt die bei Gegenwart von Lävulose auftretende feuerrote Färbung, während ein vergleichsweise mit reiner Dextrose angestellter Versuch keine Farbenveränderung ergab. *Rosin*[2]) gibt eine Erweiterung der Seliwanoffschen Reaktion an, welche darin besteht, dass der sich beim Erkalten abscheidende Farbstoff in Soda gelöst und die orangefarbene schwach alkalische Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Der Amylalkohol löst den Farbstoff mit roter Farbe und zeigt selbst eine deutliche grüne Fluorescenz. Die spektroskopische Prüfung der Amylalkohol-Lösung soll ein charakteristisches Absorptionsspektrum erkennen lassen, indem bei grosser

[1]) Ber. 20. 181. (1887).
[2]) Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 555.

Verdünnung ein Streifen im Grünen zwischen den Linien E und b auftritt, der bei grösserer Konzentration dunkler und stark verbreitert erscheint; zugleich ist ein zweiter Streifen im Blauen bei F sichtbar.

Nach meinen Untersuchungen, die ich mit reiner Lävulose anstellte, kann von einem deutlichen Absorptionsspektrum wohl kaum eine Rede sein, da nur sehr schwache dunkle Schatten anstatt der deutlichen Linien an den angegebenen Stellen auftreten. Immerhin kann aber die erweiterte Reaktion mit Erfolg zum Nachweis von Lävulose benutzt werden, und auch im vorliegenden Falle führte sie sehr gut zum Ziele.

Methode der Trennung von Dextrose und Lävulose nach Hilger-Rothenfusser.

Da *Hilger* und *Rothenfusser*[1]) in ihrer schon oben erwähnten Arbeit auch eine genau ausgearbeitete Methode zur Trennung von Dextrose und Lävulose angeben, hoffte ich mit deren Hilfe eine Trennung und Charakterisierung der Zucker herbeiführen zu können. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir jedoch nicht, eine Trennung in der von den Autoren angegebenen Weise zu bewerkstelligen, selbst dann nicht, als ich genau ihrer Vorschrift folgend von reiner Dextrose und Lävulose ausging. Während das Dextrose-β-Naphthylhydrazon vom Schmelzpunkt 178° leicht erhalten werden konnte, gelang es mir nicht, den verbleibenden Rückstand in Chloroform oder Benzol zu lösen, selbst nicht beim längeren Kochen unter Rückfluss. Auch die Darstellung des Lävulose-β-Naphthylhydrazons für sich führte nicht zu der von *Hilger* und *Rothenfusser* beschriebenen Substanz vom Schmelzpunkt 161°, vielmehr wurden solche

[1]) loco citat.

von sehr variierenden Schmelzpunkten erhalten, eine Beobachtung, die übrigens schon von *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein* gemacht worden war. Genannte Autoren glauben die Tatsache, dass sich Körper von wechselndem Schmelzpunkt bilden, auf Stereoisomerie gemäss den Formeln

$$C_5H_{11}O_5CH \quad \text{und} \quad C_5H_{11}O_5CH$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$C_{10}H_7NH.N \qquad\qquad NNHC_{10}H_7$$

zurückführen zu müssen.

Ich konnte daher die angegebene Trennungsmethode für meine Zwecke nicht benutzen, sie bedarf jedenfalls noch der weiteren Aufklärung.

Mit Hilfe der Bildung des Dextrose-β-Naphthylhydrazons S.-P. 178° vermochte ich indes nach der Spaltung die Gegenwart von Dextrose nachzuweisen, sodass ich aus dem Gesamtergebnis der Prüfung schliessen konnte, dass bei der Spaltung ein Gemisch von Dextrose und Lävulose entsteht.

Ich will noch erwähnen, dass ich mit Hilfe von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat nach *Emil Fischer* eine sehr reichliche Abscheidung von Phenylglucosazon S. P. 205° erhielt, für den vorliegenden Zweck konnte mir dies aber nichts beweisen, da bekanntlich Dextrose und Lävulose dasselbe Osazon liefern.

Die Zucker nach Entfernung des Farbstoffes mit Tierkohle.

Es erschien mir nun noch ratsam, auch eine Entfernung des Farbstoffes vorzunehmen und die zurückbleibende Flüssigkeit einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Ich kochte deswegen eine konzentrierte wässrige Lösung des alkoholischen Extraktes mit reiner Tierkohle aus, wobei der Farbstoff völlig von der Tierkohle aufgenommen wurde. Die abfiltrierte Kohle wurde dann nochmals mit reinem Wasser ausgekocht und, nachdem sie sehr gut ausgewaschen worden war, im Wassertrockenschrank gut getrocknet. Die zurückbleibende Lösung war nur sehr schwach gelblich gefärbt und zeigte nach der Konzentration eine deutliche Linksdrehung, sowie schwach saure Reaktion.

Ein Teil der Lösung wurde zur Trockene verdampft: es verblieb ein weisser Sirup, der im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen zu einer harten, spröden Masse eintrocknete; an die Luft gebracht, zieht er sehr begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst wieder zu einer schmierigen, gelblichen Masse. Bas. Bleiacetat rief in der Lösung derselben eine Fällung hervor, doch scheidet sich die Substanz nach der Zerlegung der Bleifällung mit Schwefelwasserstoff in unverändertem Zustande wieder ab. Kocht man die Lösung für sich, so bleibt sie völlig geruchlos, dagegen tritt beim Erwärmen mit nur wenig verdünnter Säure oder Alkali ein äusserst scharfer Geruch nach Safranöl auf, während sich die Flüssigkeit von abgeschiedenen Öltröpfchen stark trübt; bei Verwendung von Alkali tritt Braunfärbung der Flüssigkeit und starker Caramelgeruch auf. Dieses Verhalten lässt darauf schliessen, dass der in Lösung befindliche Körper ein Glycosid ist, wobei natürlich nicht ausgeschlossen ist, dass dieses mit freiem Zucker gemengt vorliegt. (VIII.)

Ich prüfte die Flüssigkeit zunächst mit β-Naphthylhydrazin in neutraler Lösung, wobei nach 24stündigem

Stehen keine Reaktion eingetreten war. Ich konnte daraus schliessen, dass freie Dextrose nicht vorhanden war. Dagegen erhielt ich mit freiem Phenylhydrazin in neutraler Lösung nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade eine geringe gelbe Abscheidung, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 204° zeigte. Da, wie schon erwähnt, Dextrose und Lävulose dasselbe Phenylglucosazon S.-P. 204° liefern, durfte ich annehmen, dass neben dem Glycosid noch eine geringe Menge freier Lävulose vorliegt, nachdem ja vorher die Abwesenheit von Dextrose nachgewiesen worden war. (VII.)

Nunmehr nahm ich eine Spaltung der Glycosidlösung vor. Ich versetzte sie mit 30 ccm Normal-Schwefelsäure und kochte kurze Zeit, bis der intensiv auftretende Safangeruch allmählich verschwand. Nachdem ich die Schwefelsäure mit Barytwasser, das gegen Normal-Salzsäure eingestellt war, entfernt hatte, erwärmte ich die Flüssigkeit unter Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Es trat eine sehr reichliche gelbe Abscheidung ein, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol als Phenylglucosazon vom Schmelzpunkt 204° identifiziert werden konnte.

Da die in einem weiteren Teile der Lösung nach der Spaltung vorgenommene Prüfung auf Dextrose mittels β-Naphthylhydrazin zu einem negativen Resultate führte, konnte ich annehmen, dass als Spaltungsprodukt des Glycosides neben dem äther. Safranöl Lävulose auftritt. Auch die Reaction von *Seliwanoff-Rosin* bestätigte mir dies in vollem Umfange.

Der von der Tierkohle aufgenommene Farbstoff.

Ich hatte schon oben erwähnt, dass ich die gut gewaschene Tierkohle, welche den Farbstoff aufgenommen hatte, im Wassertrockenschranke scharf trocknete. Ich versuchte dann durch Ausziehen derselben mit absolutem Alkohol den Farbstoff zurückzugewinnen. Die färbende Substanz wird sehr hartnäckig von der Kohle zurückgehalten, sodass ich lange Zeit im Soxlethschen Extraktionsapparate ausziehen musste, bis dieselbe erschöpft war. Hierdurch trat eine völlige Veränderung des Farbstoffes ein, er zeigte nach dem Entfernen des Alkohols eine schmierige ölige Konsistenz und war in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Anscheinend war eine teilweise Veresterung der Substanz durch das anhaltende Kochen mit absolutem Alkohol eingetreten. *Kayser* scheint diese Veresterung dadurch vermieden zu haben, dass er zum Ausziehen der Kohle 90% Alkohol verwendet. Indessen hatten auch *Schunck* und *Marchlewski*, die genau nach *Kayser*s Vorschrift arbeiteten, einen halbfesten, honigarten Körper bekommen, worauf ich früher schon hingewiesen habe, und auch *Rochleder*[1]) gibt an, dass beim Verdunsten der weingeistigen Lösung des Crocins eine teilweise Zersetzung dieser Substanz eintritt. Es scheint also, dass auch bei der Verwendung von 90% Alkohol der Farbstoff teilweise verändert wird.

Eine unbekannte kristallinische Substanz.

Während das Crocin früher in Wasser sehr leicht löslich war, scheiden sich jetzt hiermit hellgelbe Massen ab, die in Äther löslich sind. Die Ätherlösung wird mehreremale bis zur Entfärbung mit Sodalösung ge-

[1]) Gmelin, Handb. d. org. Ch. VII.

schüttelt und dann verdunstet: Es verbleibt ein weisser Rückstand, der aus mikroskopisch kleinen Nädelchen besteht, die einen feinen pfirsichähnlichen Geruch besitzen, der an den Geruch der Fruchtester erinnert. Die Ausbeute ist jedoch eine äusserst spärliche, sodass ich weitere Untersuchungen nicht vornehmen konnte.

Das aus dem absol. alkoholischen Extrakt gewonnene Crocetin.

Es blieb mir noch übrig, die Eigenschaften des aus dem absolut alkoholischen Extrakte gewonnenen Crocetins zu untersuchen. Die von *Isernhagen*[1]) beschriebene Darstellung des Farbstoffes durch Zersetzen der Barytverbindung des Crocins mit Salzsäure und Reinigen der abgeschiedenen Substanz aus einer Aceton-Alkoholmischung lieferte keine befriedigenden Resultate, da es sehr schwer gelingt, den Baryt völlig wieder zu entfernen.

Die Darstellung des Crocetins geschah deshalb in derselben Weise, wie ich es bei der Verarbeitung des wässrigen Safranzuges beschrieben habe. Es zeigte in seinem Verhalten keine wesentlichen Verschiedenheiten von dem früher dargestellten, jedoch schien es zur Salzbildung infolge grösserer Reinheit geeigneter zu sein.

Das Ammonsalz des Crocetins.

(I.)

Als ich nämlich eine Lösung des Crocetins in Ammoniak darstellte, beobachtete ich nach längerem Stehen eine reichliche kristallinische Abscheidung, die unter dem Mikroskop als seidenglänzende, lanzettliche Nadeln, teil-

[1]) loco citat.

weise zu Kügelchen angeordnet, erschien. Noch besser erhält man das Ammonsalz durch vorsichtiges Einleiten von Ammoniak unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Crocetins oder durch Versetzen derselben mit alkoholischem Ammoniak.

Das Salz dissoziiert ebenfalls in allen Lösungsmitteln äusserst stark, sodass auch hier ein Umkristallisieren nicht gelungen ist. Trotzdem habe ich die möglichst rein dargestellte Substanz der Analyse unterzogen, deren Ergebnisse die folgenden sind:

Analyse des Ammoniumcrocetins.

a) Bestimmung des C.

Angewandte Substanz	0,1048
gefundene CO_2	0,2318
C	0,0632
% C gefunden	60,3.

b) Bestimmung des H.

Angewandte Substanz	0,1048
gefundenes H_2O	0,0695
H	0,00773
% H gefunden	7,38.

c) Bestimmung des N.

Angewandte Substanz	0,1030
gefundene cm^3 N	5,7
bei 11^0 und 722 mm	
% N gefunden	6,26.

Zusammensetzung des Amoniumcrocetins:

C = 60,3 %, H = 7,38 %, N = 6,26 %, O = 26,06 %.

Auch die schon früher erhaltenen Chinin- und Brucinsalze des Crocetins wurden von neuem dargestellt.

Das Chininsalz des Crocetins.
(II.)

Das Chininsalz ist von hellgelber Farbe und besteht aus kleinen gelben Nädelchen, die teilweise zu Kugelaggregaten angeordnet sind. Die Elementaranalyse des Salzes ergab folgendes Resultat:

Analyse des Chinin-Crocetins.

a) Bestimmung des C.

Angewandte Substanz	0,1511
gefundene CO_2	0,3890
C	0,1061
% C gefunden	70,22.

b) Bestimmung des H.

Angewandte Substanz	0,1511
gefundenes H_2O	0,1052
H	0,0117
% H gefunden	7,74.

c) Bestimmung des N.

Angewandte Substanz	0,1102
gefundene cm^3 N	6,2
bei 13,5° u, 721 mm	
% N gefunden	6,3.

Zusammensetzung des Chinincrocetins:
C = 70,22 %, H = 7,74 %, N = 6,3 %, O = 15,74 %.

Das Brucinsalz des Crocetins.

Das Brucinsalz ist ebenfalls von gelber Farbe, etwas dunkler als das Chininsalz, und besteht aus lauter einheitlichen Stäbchen. Seine Analyse ergab folgende Werte:

Analyse des Brucin-Crocetins.

a) Bestimmung des C.

Angewandte Substanz	0,1007
gefundene CO_2	0,2455
C	0,06695
% C gefunden	66,48.

b) Bestimmung des H.

Angewandte Substanz	0,1007
gefundenes H_2O	0,0655
H	0,0073
% H gefunden	7,25.

c) Bestimmung des N.

Angewandte Substanz	0,1196
gefundene cm^3 N	4,5
bei 13° u. 721 mm	
% N gefunden	4,14.

Zusammensetzung des Brucin-Crocetin:
C = 66,48 %, H = 7,25 %, N = 4,14, O = 22,13 %.

Spaltung des absol. alkoholischen Extraktes durch CO_2 unter Druck.

Es bleibt mir noch übrig, zu erwähnen, dass ich auch einen Versuch vornahm, die aus dem absolut alkoholischen Extrakte erhaltene Farbstofflösung durch Kohlensäure unter Druck zu spalten. Ich wollte dadurch erreichen, dass die Zersetzung nicht so tief eingreifend vor sich

ging, wie es bei der Verwendung stärkerer Säuren der Fall ist. Ich benutzte zu diesem Zwecke die von *Pfyl* und *Linne*[1]) konstruierten Kohlensäure-Druckzylinder, die es ermöglichen, einen konstanten Kohlensäure-Druck bis zu 50 Atmosphären einwirken zu lassen.

Ich brachte zu diesem Zwecke eine wässrige Crocinlösung in den Druckzylinder und erhitzte bei 10 Atmosphären Kohlensäure-Druck zwei Stunden im Glycerinbade. Nach dieser Zeit war eine teilweise Spaltung eingetreten, jedoch war die Flüssigkeit immerhin noch stark gelb gefärbt. Ich erhöhte deshalb den Kohlensäure-Druck auf 20 Atmosphären und erhitzte noch 3 weitere Stunden auf 140°, wobei der Druck bis auf 32 Atmosphären stieg: die Spaltung war jetzt eine vollständige.

Sehr bemerkenswert ist, dass bei dieser Art der Hydrolyse auch nicht der geringste Geruch nach dem charakteristischen Safranöl auftrat, obwohl sich das Crocetin ebenso wie bei der Spaltung mit Mineralsäuren abgeschieden hatte. Dies beweist, dass wohl der Farbstoff, nicht aber das oben nachgewiesene Glycosid (VIII) durch Kohlensäure eine Spaltung erleidet.

Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Crocetins unterscheiden sich in keiner Weise von der durch Spaltung mit Salzsäure erhaltenen Substanz.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. der Nahrgs. u. Gen. M. X. 104. (1905.)

Ergebnisse.

Die Ergebnisse des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Das Crocetin, welches man bei der Einwirkung von Säuren auf einen wässrigen oder absolut alkoholischen Safranauszug erhält, konnte in Form seiner Salze zur Kristallisation gebracht werden.

(Ammonsalz I, Chininsalz II, Brucinsalz III)
cf. pag. 42. cf. pag. 43. cf. pag. 44.

2. Die eingehende Untersuchung des Petroläther- und Chloroformextraktes führte zur Auffindung von drei kristallisierten Substanzen. (IV, V, VI, siehe pag. 19, 24, 25.)

Die Substanz VI hat Ähnlichkeiten mit dem Kayserschen Pikrocrocin, indem als Spaltungsprodukte äther. Öl mit Safrangeruch und Zucker auftreten. Dieser Zucker aber ist linksdrehend, gibt kein Dextrose-β-Naphthylhydrazon, wohl aber ein Phenylglucosazon und die Lävulose-Reaktion. Da der Schmelzpunkt ausserdem bei 164° liegt, ist die Identität mit dem Kayserschen Pikrococin ausgeschlossen.

3. Der von *Schüler* beschriebene, aus dem Petrolätherextrakt erhaltene Kohlenwasserstoff war nicht rein. Nach völliger Reinigung schmilzt derselbe bei 63° und scheint somit identisch zu sein mit einem in der Ringelblume (Calendula offic.) gefundenen Kohlenwasserstoff.

4. In dem absolut alkoholischen Extrakt (nach erschöpfender Behandlung mit Petroläther und Chloroform und Entfernen des Farbstoffes mit Tierkohle) wurde ein freier Zucker (VII) nachgewiesen, der kein Dextrose-β-

Napthylhydrazon, wohl aber ein Phenylglucosazon gibt. cf. pag. 40 u. 39.

Ausserdem wurde ein Glycosid (VIII) aufgefunden, welches bei der Spaltung äther. Safranöl und einen Zucker mit den Eigenschaften des freien Zuckers (VII) liefert. Da die Lösung der Gemenge von freiem Zucker und Glycosid vor und nach der Hydrolyse links dreht und die Lävulose-Reaktion gibt, so ist die Annahme von Lävulose am wahrscheinlichsten.

5. Bei der Spaltung des Crocins tritt Dextrose auf, welche als Dextrose-β-Naphtylhydrazon nachgewiesen wurde.

6. Die Spaltung des Crocins in Crocetin und Zucker findet schon mit Kohlensäure unter Druck statt, während das Glycosid (VIII) unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird.

7. Das von *Kayser* beschriebene Pikrocrocin konnte ich nicht krystallinisch erhalten. Nach der von *Kayser* angegebenen Vorschrift erhielt ich einmal eine weisse Substanz vom Schmelzpunkt 67 °, die nicht reduzierte.

II. Teil.

Über eine Methode zur Wertbestimmung des Safrans.

a) Die bisher gemachten Versuche zur Wertbestimmung des Safrans.

Die meisten der bisher bekannten Methoden zur Wertbestimmung des Safrans beschränken sich darauf, einen Weg anzugeben, um mikroskopisch etwaige Verfälschungen nachzuweisen. Die beste und ausführlichste Arbeit, die sich mit chemischen Methoden zum Nachweise der Echtheit des Safrans befasst, ist die zum grössten Teile in Form von Tabellen abgefasste Arbeit von *Vinassa*[1]: „Untersuchungen von Safran und sogen. Safransurrogaten". *Vinassa* stellt auf Grund seiner Untersuchungen das Maximum des Wassergehaltes auf 15—16%, das der Asche auf 8% fest. Er benutzt ferner die Goppelsröder'sche[2]) Kapillaranalyse mit Erfolg zum Nachweis sowohl fremder Pflanzenbestandteile, als auch von Teerfarbstoffen.

Um zu einer Beurteilung eines Safrans nach dem Farbstoffgehalt zu gelangen, benutzte er als Vergleichsflüssigkeit eine Kaliumbichromatlösung, wobei er folgende nähere Vorschrift gibt: Der Safran wird mit Wasser

---

[1]) Arch. d. Pharm. 230. 353. (1892).

[2]) Über Kapillaranalyse von Prof. Friedr. Goppelsröder, Wien. 89 sowie die Beilagen dazu pag. 70.

extrahiert, indem man die Flüssigkeit damit (1 : 1000) unter öfterem Umschütteln vier Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur digerieren lässt und hierauf 50 ccm abfiltriert. In einen anderen gleichweiten Cylinder lässt man alsdann zu 50 ccm Wasser Kaliumbichromat (10%) aus einer Bürette so lange zuträufeln, bis die Farbe der Mischung die gleiche Nuance zeigt. Die Menge der hierzu verbrauchten Chromatlösung wird in cm^3 angegeben und dieselbe zugleich auf das Trockengewicht des Safrans bezogen. Ein guter Safran soll hierzu im Mittel ca. 5,3—6 cm^3 Chromatlösung erfordern, das Minimum an zu verbrauchender Chromatlösung ist jedenfalls auf 3,5 cm^3 festzusetzen.

Vinassa gibt jedoch selbst an, dass bei einer Beurteilung eines Safrans nach diesem Verfahren sehr vorsichtig vorgegangen werden muss.

Die Anwendung der Kapillaranalyse zum Nachweise von fremden Farbstoffen wird auch von *Kayser*[1]) empfohlen. Er fällt das Crocetin auf bekannte Weise und prüft die übrig bleibende Flüssigkeit mittels der kapillaranalytischen Methode.

Eine kolorimetrische Bestimmung des Farbstoffes durch Vergleichen mit einer Chromsäurelösung von bestimmtem Gehalt (78,7 CrO_3 : 1 l) wird von *Dowzard*[2]) nach folgender speziellen Vorschrift empfohlen:

Man gibt 0,2 g des grob gepulverten Safrans in einen 35 cm^3 fassenden Stöpsel-Cylinder, fügt dann 20 cm^3 50% Alkohol hinzu und setzt den Cylinder gut verstopft 2 1/2 Stunden in 50° warmes Wasser. Darauf kühlt man ab, filtriert die Lösung und verdünnt 10 cm^3

[1]) Forsch. Ber. 1894. 430.

[2]) Pharm. Journ. 61 443. 22./10. [13./10.] [Liverpool Chemists Assoc.]

Filtrat (= 0,1 Safran) auf 50 cm^3. Zum Vergleich dienen 50 cm^3 der obigen CrO_3lösung. Der, wie üblich, im Nesslerschen Cylinder ausgeführte kolorimetrische Vergleich ergibt bei den besten Handelsmarken 75% Crocin und soll bei gutem Safran nicht unter 50% liegen.

Hilger und *Kuntze*[1]) bestimmen die Menge des im Safran enthaltenen Crocetins durch Wägung. Sie erhielten zwar noch sehr auseinander gehende Resultate, stellten jedoch die Prognose, dass bei weiterer Ausarbeitung der quantitativen Abscheidung von Crocetin brauchbare Resultate zur Wertbestimmung des Safrans zu erhalten seien.

Meine Versuche mussten sich deshalb zunächst an diese Methode anlehnen.

b) Eigene Versuche.

Die Methode von Hilger und Kuntze.

Hilger und *Kuntze* hatten das Crocetin aus gewogenen Safranmengen mittels Normalsalzsäure in der bekannten Weise (siehe I. Teil) abgeschieden, auf gewogenem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen gewogen. Da ihre Resultate aber noch starken Schwankungen unterworfen waren, versuchte ich festzustellen, ob die Anwendung von Säuren verschiedener Konzentration und Beschaffenheit einen wesentlichen Einfluss auf die Menge des abgeschiedenen Crocetins ausübte. Ich stellte deshalb Versuche mit folgenden Säuren an:

1. 2% Schwefelsäure
2. Normal-Salzsäure
3. 14% Essigsäure
4. 10% Oxalsäure
5. 10% Phosphorsäure.

[1]) Arch. Hyg. 1888. 8. 468.

Mit Ausnahme der 14% Essigsäure schieden alle angewandten Säuren das Crocetin in derselben Weise ab, die quantitative Bestimmung ergab bei 12 Wägungen des Crocetins aus derselben Safransorte Schwankungen von 9,4 bis 10,9%, es gelang mir mit keiner der angewandten Säuren konstante Werte zu erhalten.

Wie sich bei späteren Versuchen zeigte, geben auch andere Pflanzenfarbstoffe, namentlich der von Carthamus tinctorum, das vielfach als Verfälschungsmittel angewendet wird, ähnliche Niederschläge. Es ist leicht einzusehen, dass schon aus diesem Grunde die Methode nur einen beschränkten Wert haben kann.

Versuche mit Kaliumpermanganat.

Es wurde nun versucht, ob nicht aus dem Verbrauch von Permanganat bei der Oxydation der Crocetinniederschläge sich Schlüsse ziehen liessen auf die Menge des Crocetins und somit des Safrans. Das hierbei angewendete Verfahren, bei welchem die Löslichkeit des Crocetins in Eisessig benutzt wurde, ist das folgende:

Es werden 0,05—0,06 g Crocetin in 25 cm^3 Eisessig gelöst, zu der Lösung 10 ccm Normal-Kaliumpermanganat zufliessen lassen, nach einiger Zeit 30 cm^3 verdünnter Schwefelsäure zugefügt und fünf Minuten im Kochen erhalten. Darauf wird mit Normal-Oxalsäurelösung im Überschuss versetzt, bis die Lösung völlig farblos ist, und mit Permanganat auf „rosa“ zurücktitriert.

Die erhaltenen Werte stimmen für 1,0 g Crocetin berechnet bis auf eine Einheit der ersten Dezimale überein, was auf Prozente bezogen Differenzen von 5—8% entspricht.

1,0 g Crocetin brauchte zur Oxydation:

1. 4,52 g
2. 4,55 g $KMnO_4$.
3. 4,60 g

Eine weitere Probe wurde so angestellt, dass der Safran (ca. 0,1 g) direkt mit heissem Eisessig behandelt und die im Neubauer'schen Platintiegel abfiltrierten Auszüge mit Permanganat titriert wurden. Ich führte zehn Bestimmungen aus, wobei für 1,0 g Safran im Mittel 2,68 g $KMnO_4$ verbraucht wurden. Aus der hohen Zahl, die vielmehr Crocetin entspricht, als man aus 1,0 g Safran bekommen kann, geht bereits hervor, dass der heisse Eisessig in Berührung mit der Pflanzenfaser nicht nur den Farbstoff, sondern noch andere Bestandteile zu lösen vermag. Ich suchte daher nur das aus 1,0 g Safran mittels Normal-Salzsäure abgespaltene Crocetin mit Permanganat zu bestimmen. Es wurden zu diesem Zwecke ca. 0,1 g Safran abgewogen, mit Normal-Salzsäure aufgenommen und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Crocetin und die zurückbleibende Faser wurden dann im Neubauer-Tiegel abgesaugt, mit Normalsalzsäure nachgewaschen und dann das Crocetin durch Lösen in kaltem Eisessig von der Faser getrennt und titriert. Das aus 1,0 g Safran abgeschiedene Crocetin brauchte zur Oxydation 1,7 bis 1,75 g $KMnO_4$.

Auch hier liegen die Zahlen noch viel zu hoch, und es muss angenommen werden, dass ausser dem Farbstoff noch andre Substanzen in Lösung gegangen sind.

Ich musste daher den Versuch, den Farbstoff des Safrans durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Titrieren des verbrauchten Permanganates zu bestimmen, als gescheitert betrachten.

Die neue Methode.

Nach den Arbeiten von *Hilger, Kayser* und *Schüler* lag es sehr nahe, die Menge des im Safran enthaltenen Zuckers als Massstab für die Güte der Droge heranzuziehen; trotzdem hat man aber in dieser Richtung bisher keine Versuche gemacht. Da es mir bei meinen Untersuchungen gelungen war, einen wesentlich besseren Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, in denen die im Safran enthaltenen Zucker vorliegen, so konnte ich diese Erfahrungen zur Grundlage einer Wertbestimmung des Safrans benützen.

Zu dieser eignen sich vor allem nur Zucker oder Zuckerverbindungen, die wesentlich andere Eigenschaften als die Zucker des Handels besitzen. Solche Verbindungen habe ich nun im Chloroformextrakt konstatiert, und zwar in bedeutend grösserer Menge, als im Ätherextrakte. Die Zucker des Handels gehen nicht in Chloroform und können daher auch niemals zum Ersatz dieser Substanzen gebraucht werden. Sind diese charakteristische Bestandteile der Safrannarben, so muss ihre quantitative Bestimmung Anhaltspunkte für die Güte des Safrans liefern.

Ich versuchte daher, die Zucker des Chloroformextraktes quantitativ zu bestimmen und verfuhr zunächst in folgender Weise:

Ich zog eine gewogene Menge des gut getrockneten Safrans mit Chloroform aus, nahm dann den nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand mit Wasser auf, spaltete mit Normal-Salzsäure und bestimmte den abgeschiedenen Zucker nach der Methode von *Allihn*. Die ersten Versuche zeigten keine befriedigenden Resultate: wahrscheinlich verhinderten die reichlich vorhan-

denen fettigen Bestandteile, dass das Wasser gleichmässig lösend auf den Zucker einwirken konnte, sodass mir zwei neben einander ausgeführte Bestimmungen keine übereinstimmenden Werte lieferten. Durch fortwährendes Ändern der Versuchsbedingungen gelang es mir schliesslich doch, zu Resultaten zu gelangen, die nur um wenige Milligramm Kupfer variierten, und ich arbeitete schliesslich die folgende brauchbare Methode aus.

Beschreibung der Methode.

Der Safran wird im Wassertrockenschranke sehr scharf getrocknet, dann fein zerrieben und nochmals derselben Operation unterworfen. Auf einer feinen Handwage werden dann 5,0 g genau abgewogen und im Soxleth'schen Extraktionsapparate eine Stunde lang mit Petroläther behandelt, um das störende fette Öl zu entfernen. Man kann dies ohne Besorgnis tun, da der Petroläther keinerlei reduzierende Substanzen zur Lösung bringt. Es wird sodann der der Papierpatrone anhaftende Petroläther durch vorsichtiges Erwärmen im Wassertrockenschrank vollständig verjagt, und dieselbe Substanz ebenfalls im Soxleth schen Extraktionsapparate 2 Stunden lang mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformextrakt hat eine kräftig gelbe Farbe, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand, der mit heissem Aceton aufgenommen wird. Diese Lösung wird sehr sorgfältig in ein kleines Becherglas gespült, das bei dem Niveau 25 cm^3 einen Feilstrich trägt und das bis etwas über diesen Strich mit Wasser gefüllt ist. Der Soxlethkolben wird dann noch mehrere Male mit Aceton nachgespült. Es wird nun das Becherglas mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt und das Aceton über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz völlig

weggekocht. Dann werden 5 cm³ Normal-Salzsäure zugegeben und es wird die Flüssigkeit etwa 15 Minuten, eventuell unter teilweissem Ersatz des verdampften Wassers, so lange gekocht, bis sie in der Höhe des angebrachten Feilstriches steht. Es tritt hierbei die Zersetzung ein unter Auftreten des Geruches nach Safranöl und Abscheidung brauner schmieriger Massen. Nach dem Erkalten lässt sich die Flüssigkeit leicht filtrieren, das Filter wird mit wenig Wasser nachgewaschen, und es resultiert eine schwach gelb gefärbte Lösung, mit der nunmehr, nach der genauen Neutralisation mit Normal-Alkali, eine Allihn'sche Zuckerbestimmung vorgenommen wird. Es werden hierbei je 25 cm³ der getrennten Fehling'schen Lösung, die noch mit 50 cm³ Wasser verdünnt ist, einmal aufgekocht, sodann mit der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt und vom Wiederbeginn des Kochens an genau zwei Minuten im Sieden gehalten. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird dann in der bekannten Weise im Asbestfilterrohre abgesaugt, ausgewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült und im Wasserstoffstrome zu metallischem Kupfer reduziert und als solches gewogen.

Es ist durchaus notwendig, nur sehr gut getrockneten Safran zu verwenden und auch bei der Operation selbst Obacht zu geben, dass keine Spur Wasser in den Extraktionsapparat gelangt, da sonst der Wert für metallisches Kupfer leicht zu hoch gefunden wird.

Auch hat man sich vor der Extraktion mit Chloroform davon zu überzeugen, dass der dem Pflanzenpulver anhaftende Petroläther vollständig verjagt ist, da andernfalls das Chloroform nur unvollkommen einwirkt und dann zu niedere Werte gefunden werden.

Nachdem durch das Übereinstimmen zweier neben einander ausgeführter Versuche der Beweis für die Brauch-

barkeit des Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des aus dem Chloroformextrakte gewonnenen Zuckers erbracht war, suchte ich festzustellen, ob auch die hellgelben Griffel des Safrans, sowie die gebräuchlichsten vegetabilischen Safransurrogate an Chloroform reduzierende Substanzen abgeben, oder ob die in Betracht kommende Zuckerart lediglich ein typischer Bestandteil der Safrannarben, d. h. des eigentlichen Safrans im Sinne des Nahrungsmittel-Chemikers, ist.

Als die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel kommen nach *König*[1]) die Blüten der Ringelblume (Calendula offic.), sowie des Saflor (Carthamus tinctor.) in Frage, von geringerer Bedeutung sind Sandelholz (Lign. Santali), Curcumawurzel (Rhiz. Curcumae), die Blätter der Klatschrose (flor. Rhoeados) und der Pfingstrose (Paeonia) sowie Campechiholz (Lign. Campechian.) Der sogen. Capsafran sowie die spanische Golddistel, die ebenfalls als Verfälschungsmittel verwendet werden sollen, waren trotz zahlreicher Bemühungen einiger erster Drogenhäuser nicht aufzutreiben, sie haben also wohl nur sehr untergeordnete Bedeutung.

Es wurden nun mit allen der hier aufgeführten Surrogate genau nach dem angegebenen Verfahren Versuche angestellt. Zunächst wurde ein Safran der Analyse unterzogen, der sehr viele Griffel enthielt, nachdem die Narben zum grossen Teile durch Auslesen entfernt waren. Ich beobachtete, dass das für 5,0 g Safran gefundene Kupfer von 0,1988 für die eligierte Ware auf 0,04 g für den minderwertigen Rückstand zurückging. Als ich dann einen Teil der Griffel sorgfältig von den Narben entfernte, und nur die reinen Griffel der Analyse unterzog,

[1]) König, Chemie d. menschl. Nahrgs. u. Gen. M. II. 1050.

fand ich, dass diese an Chloroform keinerlei reduzierende Bestandteile abgeben.

In der gleichen Weise wurden die übrigen der schon erwähnten Verfälschungsmittel in Behandlung genommen, wobei stets 5,0 g der Droge verwendet wurden. Die hierbei gemachten Beobachtungen seien hier kurz geschildert:

1. *Lignum Santali* gibt sehr viel an Chloroform ab, die Lösung fluoresziert sehr stark grün. Nach der Spaltung und Neutralisation scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, von dem abfiltriert werden muss. Die klare Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nur äusserst schwach, sodass der entstandene Niederschlag von Cu_2O nicht gewogen werden konnte.

2. *Rhiz. Curcumae.* Der Chloroformauszug fluoresziert grün und reduziert nach dem Entfernen des Chloroforms Fehling'sche Lösung stark. Nach der Spaltung und Neutralisation jedoch bewirkt die von den ausgeschiedenen Stoffen abfiltrierte Flüssigkeit nur noch eine äusserst geringe Kupferabscheidung.

3. *Lign. Campechianum* gibt wenig an Cloroform ab; der Rückstand gibt mit Alkohol eine violette Färbung, nach der Spaltung und Neutralisation wird Fehling'sche Lösung nicht reduziert.

4. *Flores Rhoeados* geben wenig an Chloroform ab, der Rückstand reduziert nur äusserst gering.

5. *Flores Paeoniae* geben sehr wenig an Chloroform ab, der Rückstand reduziert nicht.

Auch 6. *Honig*, der zur Unterbringung anorganischer Beschwerungen häufig dem Safran beigemengt wird, gibt an Chloroform keinen Stoff ab, der Fehlingsche Lösung reduziert.

Besondere Aufmerksamkeit musste ich den beiden häufigsten Verfälschungsmitteln *Calendula offic.* und *Carthamus tinctorum* zuwenden. Auch von diesen beiden Drogen wurden je 5,0 g nach der beschriebenen Methode behandelt, wobei sich herausstellte, dass durch Chloroform keine Spur einer Zuckergruppe in Lösung ging, die auf Fehling'sche Lösung reduzierend wirkte.

Es ist somit festgestellt, dass nur die Narben des Safrans eine in Chloroform lösliche Substanz enthalten, die durch Hydrolyse Zucker abspaltet, dessen Menge durch eine Zuckerbestimmung nach *Allihn* gefunden werden kann.

Es kam mir nun noch darauf an, eine möglichst grosse Anzahl der üblichsten Handelssorten zu untersuchen, um festzulegen, ob der Gehalt an dem in Frage kommenden reduzierenden Stoffe bei Safransorten verschiedener Provenienz weit auseinander geht. Als die für Deutschland in Betracht kommenden Safransorten des Handels werden in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln" bezeichnet:

1. Österreichischer Safran (selten),
2. französischer Safran,
3. spanischer Safran.

Trotz aller Bemühungen einiger erster Drogenhäuser war österreichischer Safran nicht zu beschaffen, er scheint demnach vollständig vom Markte verschwunden zu sein.

Die Versuchsresultate der übrigen Safransorten sind in der folgenden Tabelle niedergelegt worden. Ich bemerke hierzu, dass bei der Prüfung stets 5,0 g des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten und fein zerriebenen

Pflanzenpulvers verwendet wurden. Die gefundene Kupfermenge lag am höchsten bei dem auch als beste Handelsmarke geltenden Crocus Gatinais elect., wenig niedriger bei elegiertem spanischen Safran, noch etwas niedriger bei einigen französischen Handelssorten, und kann im Mittel auf 0,173 g Kupfer angegeben werden.

Analysen der im Handel befindlichen Safransorten.

Handelsmarke	Angewendete Menge	Preis für 100,0 g in Mark	Aussehen	gefund. Cu.
Crocus Gatinais elect.	5,0	12,—	dunkelrot nur reine Narben	0,2090 0,1996 0,2010
span. Safran eleg. Ia	„	11,—	desgl.	0,1756
französ. Safran eleg.	„	12,—	hellrot, nur reine Narben	0,1560
franz. Safran natur.	„	9,—	desgl., mit geringen Ansätzen v. Griffeln	0,1476
franz. Safran natur.	„	9,50	desgl.	0,1502
span. Safran natur Ia	„	9,—	desgl.	0,1576
span. Safran natur superior	„	9,50	desgl.	0,1710
span. Safran Nr. 2	„	8,50	desgl.	0,1610
span Safran Nr. 3.	„	8,—	reichlicher Griffel enthaltend	0,0930
Crocus Hispanic.	„	9,50	nur sehr geringe Ansätze von Griffeln	0,1670
span. Safran gemahlen Ia	„	10,50	ziegelrotes Pulver	0,1356
span. Safran gemahlen IIa	„	10,—	desgl.	0,1192
Marke „El“	„	8,50	dunkelrot, wenig Griffel	0,1370
G.	„	8,—	desgl.	0 1230
D.	„	6,25	viele Griffel enthaltend	0,0780
E.	„	6,—	desgl.	0,0640
Safran aus dem Kleinhandel in kl. Blechdosen	2,0		braunrotes Pulver	0,0474

Wie bekannt, geht die Abscheidung des Kupferoxyduls aus Fehling scher Lösung nicht proportional der verwendeten Zuckermenge vor sich, sie ist vielmehr mit der angewandten Menge Kupfersulfatlösung und der Konzentration der Zuckerlösung variabel. Ich musste daher verschiedene Safranmengen analysieren, die Zwischenwerte werden mit annähernder Genauigkeit leicht durch Interpolieren gefunden. *Als Grundlage nahm ich besten Crocus Gatinais electus:*

5,0 g	*Crocus*	*Gat.*	*elect.*	*geben*	*0,2090 g Cu,*
4,5 g	„	„	„	„	*0,1870 g* „
4,0 g	„	„	„	„	*0,1619 g* „
3,5 g	„	„	„	„	*0,1120 g* „
3,0 g	„	„	„	„	*0,0828 g* „
2,5 g	„	„	„	„	*0,0614 g* „
2,1 g	„	„	„	„	*0,0476 g* „
1,2 g	„	„	„	„	*0,0264 g* „
1,0 g	„	„	„	„	*0,0230 g* „

Schliesslich analysierte ich noch eine Anzahl von *Mischungen von gepulvertem Safran mit Calendula und Carthamus,* deren Gehalt an Safran mir zum Teil bekannt war, zum anderen Teil wurden mir Pulvergemische übergeben, deren Gehalt an Safran ich nicht kannte.

Die Anwesenheit von *Calendula und Carthamus* beeinflusste die Resultate in keiner Weise, sodass ich in den mir unbekannten Pulvergemischen den Gehalt an Safran zu 52% (50%), 40% (41%) und 33% (32%) fand, wobei die eingeklammerten Zahlen den in Wirklichkeit vorhandenen Safran angeben.

Um zu zeigen, wie sich unter Zuhilfenahme der aufgestellten Reduktionstabelle die Berechnung der Analysen gestaltet, seien zum Schluss noch einige Beispiele ausführlich geschildert:

I. Analyse.

Angewandte Substanz 5,0 g
gefundenes Cu 0,0661

Nun entspricht nach der Tabelle

0,0614 Cu = 2,5 g Safran
0,0828 Cu = 3,0 g „

Es verhält sich also:

0,0828	0,0661
— 0,0614	— 0,0614

Differenz Cu = 0,0214 : 0,5 Safran = Differenz = 0,0047 : x Safran

$$x = \frac{0{,}0047 \cdot 0{,}5}{0{,}0214} = 0{,}10.$$

Ich muss also zu 2,5 Safran noch 0,1 hinzuzählen und erhalte so 2,6 g Safran.

$$5 : 2{,}6 = 100 : x;\ x = 52.$$

d. h. *0,0661 g Cu entspricht 52% Safran.*

(Tatsächlich vorhandener Safran: 50%.)

Folgendes Beispiel möge beweisen, dass es nötig ist, die aufgestellte Reduktionstabelle zur Berechnung zu benutzen:

Ginge die Abscheidung des Cu_2O proportional der Zuckermenge vor sich, so müsste, wenn 5,0 g Safran = 0,209 Cu = 100% entspräche, die Gleichung bestehen: 0,209 : 100% = 0,0661 : x%.

$$x = 31{,}6$$

Es entsprächen also 0,0661 Cu = 31,6% Safran, was einen Fehler von ca. 20% bedeuten würde.

2. Analyse.

Angewandte Substanz 5,0 g
gefundenes Cu 0,0443

0,0212 : 0,9 = 0,0179 : x.

x = 0,8

1,2 + 0,8 = 2,0.

5 : 2 = 100 : x; x = 40.

Gefunden 40% Safran; tatsächl. vorhanden 41%.

3. Analyse.

Angewandte Substanz 5,0 g
gefundenes Cu 0,0370

0,0212 : 0,9 = 0,0106 : x.

x = 0.45.

1,2 + 0,45 = 1,65.

5 : 1,65 = 100 : x; x = 33.

Gefunden 33% Safran; tatsächl. vorhanden 32%.

Ergebnisse.

1. Der Chloroformextrakt der Safrannarben enthält typische Substanzen, welche sich in den Griffeln und den üblichen Verfälschungsmitteln des Safrans nicht finden.

2. Die Menge dieser Substanzen ist dem Reduktionswert, der sich nach ihrer Spaltung mit Säure nach der Allihn'schen Methode der Zuckerbestimmung ermitteln lässt, proportional.

5,0 g feinsten Safrans geben nach dem von mir beschriebenen Verfahren $\left.\begin{matrix}0{,}2090\\0{,}1996\\0{,}2010\end{matrix}\right\}$ g Cu, als *Mittelwert* für eine gute Handelssorte kann man etwa *0,173 g Cu* festsetzen.

Zusätze von fremden Bestandteilen (*auch Griffel*) setzen die Zahl ganz erheblich herunter. Diese ist deshalb äusserst wertvoll für die Beurteilung der Güte des Safrans.

Unter Zugrundlage einer bestimmten Zahl des feinsten Safrans sind Beimengungen, einschliesslich Griffel, auf 1—2 % genau zu bestimmen.

München.

Laboratorium für angewandte Chemie
der kgl. Universität.

Lebenslauf.

Geboren am 2. Januar 1877 zu Meerane i. S. als Sohn des Apothekers und Nahrungsmittelchemikers Dr. Emil Scheitz, erhielt ich an dem humanistischen Gymnasium zu Eisenberg S.-A. meine wissenschaftliche Vorbildung. Nach Absolvierung des Abiturientenexamens und Zurücklegung der für die Apothekerlaufbahn gesetzlich vorgeschriebenen praktischen Jahre ging ich im April 1900 an die Universität zu Jena, gleichzeitig genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht. Ich bestand im Dezember 1902 die pharmazeutische Staatsprüfung und bezog im April 1903 die Universität München, um mich weiterhin dem Studium der Chemie zu widmen. Im Juli 1903 legte ich die anorganische, im April 1904 die organische Verbandsprüfung ab.

Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten:

1. an der Universität Jena:
   Knorr, Wolff, Stahl, Winkelmann, Matthes.
2. An der Universität München:
   Hilger, Röntgen, Rothpletz, Giesenhagen, Emmerich, Zehnder, Willstaedter.